

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000273114  
PUBLICATION DATE : 03-10-00

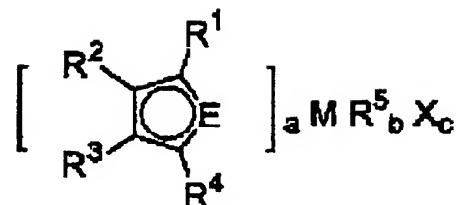
APPLICATION DATE : 24-03-99  
APPLICATION NUMBER : 11079434

APPLICANT : TOSOH CORP;

INVENTOR : SATO MORIHIKO;

INT.CL. : C08F 4/642 C08F 10/02

TITLE : OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST  
AND PREPARATION OF ETHYLENE  
POLYMER/ETHYLENE COPOLYMER  
USING SAME



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a catalyst for producing an ethylene (co)polymer which has excellent processability and easy handling in a process comprising mixing an organotransition-metal compound containing a heterocyclic ligand, an organoaluminum compound and clay or a clay mineral.

SOLUTION: There is used an organotransition-metal compound having a heterocyclic ligand represented by the formula (wherein M is a 3-6 group transition metal; E is nitrogen or phosphorus; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> are each H, a hydrocarbon, a hydrocarbon containing a heteroatom, or silyl having a hydrocarbon group containing the hydrocarbon group or the heteroatom; R<sup>5</sup> is a cyclopentadienyl derivative, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> may form a ring through atoms forming them; X is H, a halogen, a hydrocarbon, a hydrocarbon containing the heteroatom, an substituted amino or substituted alkoxy; (a) is 1 or 2; (b) is 0 or 1; and (c) is an integer of 1-5). Or further, an organometallic compound is used.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-273114

(P2000-273114A)

(43)公開日 平成12年10月3日 (2000.10.3)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 8 F 4/642  
10/02

識別記号

F I

C 0 8 F 4/642  
10/02

テ-マコ-ト(参考)

4 J 0 2 8  
4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全8頁)

(21)出願番号

特願平11-79434

(22)出願日

平成11年3月24日 (1999.3.24)

(71)出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72)発明者 曽根 誠

三重県四日市市別名3丁目5-1

(72)発明者 吉田 統

三重県桑名市新西方5-304

(72)発明者 佐藤 守彦

三重県四日市市羽津3527

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 オレフィン重合用触媒およびそれを用いたエチレン重合体/エチレン系共重合体の製造方法

(57)【要約】

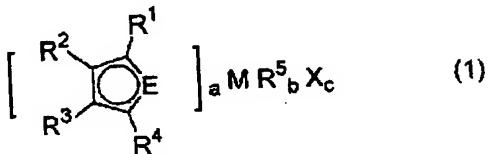
【課題】 高分子量で、組成分布が狭く、粒子形状に優れ、加工特性が良好なエチレン重合体/エチレン系共重合体を経済的に製造する。

【解決手段】 (A)特定の複素環配位子を有する有機遷移金属化合物、(B)有機アルミニウム化合物および(C)粘土または粘土鉱物からなるオレフィン重合用触媒を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)で示される複素環配位子を有する有機遷移金属化合物

【化1】



(ここで、Mは周期表3, 4, 5または6族の遷移金属、Eは窒素またはリンであり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は同じでも異なっていてもよく、水素、炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、または炭化水素基もしくはヘテロ原子含有炭化水素基を有するシリル基であり、R<sup>5</sup>はシクロペンタジエニル誘導体であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は、それらを形成している原子を介して環を形成していてもよく、Xは互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン、炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、置換アミノ基または置換アルコキシ基である。式中、aは1または2であり、bは0または1であり、cは1～5である。)

(B) 有機アルミニウム化合物および

(C) 粘土または粘土鉱物

からなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項2】 請求項1に記載の(A) 有機遷移金属化合物、(B) 有機アルミニウム化合物、(C) 粘土または粘土鉱物および(D) 有機金属化合物からなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項3】 (C) 粘土または粘土鉱物が、有機化合物で処理され、有機陽イオン成分を含有する有機変性粘土あるいは有機変性粘土鉱物であることを特徴とする請求項1または2に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項4】 請求項1ないし3に記載のオレフィン重合用触媒を用いて、エチレンの重合あるいはエチレンおよび炭素数3～20のオレフィンの共重合を行うことを特徴とするエチレン重合体/エチレン系共重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、オレフィン重合用触媒およびそれを用いたエチレン重合体/エチレン系共重合体の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 オレフィンの重合は、これまで工業的には、塩化チタンやクロム酸化物を主触媒とする不均一系のチーグラー触媒が主流であった。

【0003】 カミンスキーラにより、メタロセン化合物とアルミノオキサンの組み合わせによる可溶性のオレフィン重合用触媒が、特開昭58-19309号公報として報告された。

【0004】 このメタロセン触媒は、分子量分布、組成分布が狭いという、これまでのチーグラー触媒では得られない新しいエチレン系の重合体を与えることで注目を集めている。しかし、その特徴により、メタロセン触媒で得られる樹脂単独では加工性に劣る面があり、その改良が望まれていた。また、メタロセン触媒を気相法あるいはスラリー法に適用する際には、シリカゲル等の無機酸化物担体等に担持する複雑な操作が必要であった。

## 【0005】

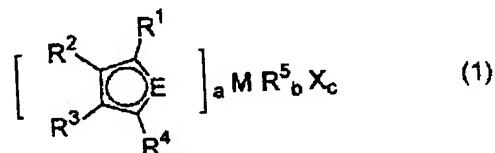
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述したような従来技術に鑑みてなされたものであり、その目的は、多岐にわたるオレフィンの重合技術分野において従来見いだされていない新しいオレフィン重合用触媒を提供し、それを用いてより加工性に優れ、プロセス上取り扱いの容易なエチレン重合体/エチレン系共重合体を製造する方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明は、(A) 下記一般式(1)で示される複素環配位子を有する有機遷移金属化合物

## 【0007】

## 【化2】



【0008】 (ここで、Mは周期表3, 4, 5または6族の遷移金属、Eは窒素またはリンであり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は同じでも異なっていてもよく、水素、炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、または炭化水素基もしくはヘテロ原子含有炭化水素基を有するシリル基であり、R<sup>5</sup>はシクロペンタジエニル誘導体であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は、それらを形成している原子を介して環を形成していてもよく、Xは互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン、炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、置換アミノ基または置換アルコキシ基である。式中、aは1または2であり、bは0または1であり、cは1～5である。)

(B) 有機アルミニウム化合物および(C) 粘土または粘土鉱物からなることを特徴とするオレフィン重合用触媒、(A) 有機遷移金属化合物、(B) 有機アルミニウム化合物、(C) 粘土または粘土鉱物および(D) 有機金属化合物からなることを特徴とするオレフィン重合用触媒、または上記触媒成分の(C) 粘土または粘土鉱物が有機化合物で処理され、有機陽イオン成分を含有する有機変性粘土あるいは有機変性粘土鉱物であるオレフィン重合用触媒、および上記オレフィン重合用触媒を用いてエチレンの重合あるいはエチレンおよび炭素数3～20のオレフィンの共重合を行うことを特徴とするエチ

ン重合体／エチレン系共重合体の製造方法に関する。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。

【0010】本発明において用いられる (A) 有機遷移金属化合物は、周期表3, 4, 5または6族の遷移金属と複素環配位子を構成成分とし、一般式(1)で表される。

【0011】一般式(1)のR<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は同じでも異なっていてもよく、水素、炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、または炭化水素基もしくはヘテロ原子含有炭化水素基を置換基として有するシリル基であるか、それらを形成している原子を介して環を形成している。炭化水素基およびヘテロ原子含有炭化水素基の例として、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、トリメチルシリルメチル基、ジメチルフェニルシリルメチル基等のアルキル基、ベンジル基、メトキシベンジル基、ジメチルアミノベンジル基等のアラルキル基、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、o-エチルフェニル基、m-エチルフェニル基、p-エチルフェニル基、o-イソプロピルフェニル基、m-イソプロピルフェニル基、p-イソプロピルフェニル基、o-ブチルフェニル基、m-ブチルフェニル基、p-ブチルフェニル基、o-(t-ブチル)フェニル基、m-(t-ブチル)フェニル基、p-(t-ブチル)フェニル基、o-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、p-メトキシフェニル基、o-ジメチルアミノフェニル基、m-ジメチルアミノフェニル基、p-ジメチルアミノフェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基、2, 6-ジエチルフェニル基、2, 6-ジイソプロピルフェニル基、2, 6-ジ(n-ブチル)フェニル基、2, 6-ジ(t-ブチル)フェニル基、2, 6-ジ(sec-ブチル)フェニル基、2, 6-ジフェニルフェニル基、2, 6-ジメトキシフェニル基、2, 6-ビス(ジメチルアミノ)フェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、2, 4, 6-トリエチルフェニル基、2, 4, 6-トリイソプロピルフェニル基、2, 4, 6-トリ(t-ブチル)フェニル基、2, 4, 6-トリ(sec-ブチル)フェニル基、2, 4, 6-トリフェニルフェニル基、2, 4, 6-トリメトキシフェニル基、2, 4, 6-トリメチルアミノフェニル基、2, 4, 6-トリフルオロフェニル基等のアリール基を挙げることができ、炭化水素基もしくはヘテロ原子含有炭化水素基を置換基として有するシリル基の例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリブチルシリル基、トリフェニルシリル基、ジメチルメトキシシリル基、ジメチルフェニルシリル基等を

挙げることができる。また、上述した置換基以外に、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>が、それぞれが環を形成し、ホスファインデニル基あるいはホスファフルオレニル基に示されるようなベンゾ環骨格等を形成してもよい。また、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>とが、それらを形成する原子により結合していてもよい。一般式(1)におけるR<sup>5</sup>の好ましい例として、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、イソプロピルシクロペンタジエニル基、n-ブチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、インデニル基、メチルインデニル基、ベンゾインデニル基、t-ブチルインデニル基、トリメチルシリルインデニル基、ジメチルアミノインデニル基、メトキシインデニル基、メチルフルオレニル基、2, 7-ジメチルフルオレニル基、2, 7-ジ(t-ブチル)フルオレニル基、2-メトキシフルオレニル基、4-メトキシフルオレニル基、2, 7-ジメトキシフルオレニル基、2-ジメチルアミノフルオレニル基、4-ジメチルアミノフルオレニル基、2, 7-ジメチルアミノフルオレニル基等を挙げることができる。

【0012】Mは周期表3, 4, 5または6族の遷移金属であり、具体的にはスカンジウム原子、チタン原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子、バナジウム原子、ニオブ原子、タンタル原子、クロム原子、モリブデン原子またはタンゲスタン原子であり、好ましくはチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子である。Xは互いに同じでも異なっていてもよく、水素、ハロゲン、炭化水素、ヘテロ原子含有炭化水素、または炭化水素もしくはヘテロ原子含有炭化水素基を有する置換アルコキシ基もしくは置換アミノ基であり、炭化水素基およびヘテロ原子含有炭化水素基の例として、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-ブチル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、トリメチルシリルメチル基、ジメチルフェニルシリルメチル基等のアルキル基、ベンジル基、メトキシベンジル基、ジメチルアミノベンジル基等のアラルキル基、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、o-エチルフェニル基、m-エチルフェニル基、p-エチルフェニル基、o-イソプロピルフェニル基、p-イソプロピルフェニル基、o-ブチルフェニル基、m-ブチルフェニル基、p-ブチルフェニル基、o-(t-ブチル)フェニル基、m-(t-ブチル)フェニル基、p-(t-ブチル)フェニル基、o-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、p-メトキシフェニル基、o-ジメチルアミノフェニル基、m-ジメチルアミノフェニル基、p-ジメチルアミノフェニル基、2, 6-

ジメチルフェニル基、2, 6-ジエチルフェニル基、2, 6-ジプロピルフェニル基、2, 6-ジイソプロピルフェニル基、2, 6-ジ(1-ブチル)フェニル基、2, 6-ジ(sec-ブチル)フェニル基、2, 6-ジフェニルフェニル基、2, 6-ジメトキシフェニル基、2, 6-ビス(ジメチルアミノ)フェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、2, 4, 6-トリエチルフェニル基、2, 4, 6-トリプロピルフェニル基、2, 4, 6-トリ(イソプロピル)フェニル基、2, 4, 6-トリ(1-ブチル)フェニル基、2, 4, 6-トリ(sec-ブチル)フェニル基、2, 4, 6-トリメトキシフェニル基、2, 4, 6-トリ(ジメチルアミノ)フェニル基、2, 1, 6-トリフルオロフェニル基等のアリール基を挙げることができ、また、置換アルコキシ基、置換アミノ基としては、上述した炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基を置換基として有するものを挙げることができる。

スホリル) ジルコニウムジクロライド、ビス(2, 5-ジブチルホスホリル) ジルコニウムジクロライド、ビス(2, 5-ビス(トリメチルシリル) ホスホリル) ジルコニウムジクロライド、ビス(2, 5-ジフェニルホスホリル) ジルコニウムジクロライドまたは上述の錯体のジルコニウムをチタン、ハフニウムに置換したもの、塩素基をメチル基、フッ素に置換したもの、上述した複数個の錯体がクラスターを形成したものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0014】本発明で用いられる(B)有機アルミニウム化合物としては、下記一般式(2)で表される化合物を挙げることができる。

$$[0015] (R^6)_3 A 1 \quad (2)$$

(式中、R<sup>6</sup>は互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン、炭化水素基、アミノ基、アルコキシ基、または炭化水素基で置換されたアミノ基もしくはアルコキシ基を示し、そのうち少なくとも1つは炭化水素基である。)このような化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド等を挙げることができる。

【0016】本発明で使用される(C)粘土または粘土鉱物は、天然の粘土鉱物および人工合成により得られるカチオン交換能を有する粘土鉱物の全てが使用可能であり、また、その層間にイオン性の物質あるいは化合物を導入することによって化学処理された粘土鉱物も使用可能である。具体的な粘土鉱物としては、天然に存在するカオリナイト、ディッカイト、ハロイサイト等のカオリン系鉱物；モンモリロナイト、ヘクトライト、バイデライト、サボナイト、テニオライト、ソーコナイト等のスマクタイト系鉱物；白雲母、パラゴナイト、イライト等の雲母系鉱物；バーミキュライト系鉱物；マーガライト、クリントナイト等の脆雲母系鉱物；ドンバサイト、クッケイト、クリノクロア等の縁泥石系鉱物；セピオライト、パリゴルスカイトなどや人工合成された粘土鉱物を挙げることができ、好ましくはバーミキュライト系鉱物、スマクタイト系鉱物あるいは雲母系鉱物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。化学処理に用いられる酸としては塩酸、硫酸、硝酸、酢酸等のブレンステッド酸が例示され、アルカリとしては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムが好ましく用いられる。塩類処理において用いられる化合物としては塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化鉄、塩化アンモニウム等のイオン性ハロゲン化物；硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アルミニウム、硫酸アンモニウム等の硫酸塩；炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム

ム等の炭酸塩；リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸アルミニウム、リン酸アンモニウム等のリン酸塩などの無機塩、および酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、シエウ酸カリウム、クエン酸ナトリウム、酒石酸ナトリウム等の有機酸塩などを挙げることができる。

【0017】本発明においてより好ましく用いられる有機変性された(C)粘土または粘土鉱物は、粘土鉱物中に存在する交換性カチオンである金属イオンを特定の有機陽イオン成分と部分的に、あるいは全て交換した粘土鉱物-有機陽イオン複合体である。

【0018】有機変性により(C)粘土または粘土鉱物に含有される有機陽イオンとして、具体的にはブチルアンモニウム、ブチルメチルアンモニウム、ジブチルアンモニウム、ジメチルブチルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、ヘキシルアンモニウム、ヘキシルメチルアンモニウム、ジヘキシルアンモニウム、ジメチルヘキシルアンモニウム、トリヘキシルアンモニウム、オクチルアンモニウム、オクチルメチルアンモニウム、ジオクチルアンモニウム、ジメチルオクチルアンモニウム、トリオクチルアンモニウム、オクタデシルアンモニウム、オクタデシルメチルアンモニウム、ジオクタデシルアンモニウム、ジオクタデシルメチルアンモニウム、オレイルアンモニウム、オレイルメチルアンモニウム、オレイルジメチルアンモニウム、ジオレイルアンモニウム、ジオレイルメチルアンモニウム等の脂肪族アンモニウムカチオン、アニリニウム、N-メチルアニリニウム、N,N-ジメチルアニリニウム、N-エチルアニリニウム、N,N-ジエチルアニリニウム、ベンジルアンモニウム、トルイジニウム、ジベンジルアンモニウム、トリベンジルアンモニウム、N,N,2,4,6-ペンタメチルアニリニウム等の芳香族アンモニウムカチオン、あるいはジメチルオキソニウム、ジエチルオキソニウム等のオキソニウムイオンなどが例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0019】本発明のオレフィン重合用触媒では(D)有機金属化合物をさらに用いることができる。その例として特に限定するものではないが、少なくとも1つの炭化水素基を有する周期表1, 2, 13族の金属原子、S<sub>n</sub>原子またはZ<sub>n</sub>原子を有するものであり、例えば、下記一般式(3)または(4)で表される化合物を挙げることができる。

【0020】(R<sup>7</sup>)<sub>2</sub>Mg (3)

(式中、R<sup>7</sup>は互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン、炭化水素基、アミノ基、アルコキシ基、または炭化水素基で置換されたアミノ基もしくはアルコキシ基を示し、そのうち少なくとも1つは炭化水素基である。)

このような化合物の例として、好ましくはジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、メチルマグネシウムク

ロライド、メチルマグネシウムプロマイド、エチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムプロマイド、イソプロピルマグネシウムクロライド、イソプロピルマグネシウムプロマイド、ブチルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムプロマイド等を挙げができる。

【0021】R<sup>8</sup>Li (4)  
(式中、R<sup>8</sup>は互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子または炭化水素基である。)

このような化合物として、好ましくはメチルリチウム、エチルリチウム、ブチルリチウム等を挙げができる。

【0022】触媒調製の際における(A)有機遷移金属化合物および(B)有機アルミニウム化合物の量比は特に制限はないが、(A)有機遷移金属化合物と(B)有機アルミニウム化合物の金属原子当たりのモル比で(A成分) : (B成分) = 100 : 1~1 : 100000の範囲が好ましく用いられ、特に好ましくは1 : 1~1 : 10000の範囲で用いられる。(B)有機アルミニウム化合物の使用量が10000倍モルを超えると脱灰の工程を考慮する必要がある。触媒安定性および触媒毒の除去の観点を考えあわせると(B)有機アルミニウム化合物を(A成分) : (B成分) = 1 : 1~1 : 2000のモル比で使用することが特に好ましい。

【0023】(A)有機遷移金属化合物に対する(C)粘土または粘土鉱物の量は、(A)有機遷移金属化合物が反応するのに十分な量の粘土鉱物であれば特に制限はないが、(A)有機遷移金属化合物1モルに対する粘土または粘土鉱物の使用量は0.01~10000kgが好ましく、さらに好ましくは1モルに対して0.1~1000kgである。

【0024】触媒を使用する際に、必要に応じて(D)有機金属化合物を用いることができる。ここで(A)有機遷移金属化合物および(D)有機金属化合物の量比は特に制限はないが、(A)有機遷移金属化合物と(D)有機金属化合物の金属原子当たりのモル比で(A成分) : (D成分) = 100 : 1~1 : 100000の範囲が好ましく用いられ、特に好ましくは1 : 1~1 : 10000の範囲で用いられる。(D)有機金属化合物の使用量が10000倍モルを超えると脱灰の工程を考慮する必要がある。触媒安定性および触媒毒の除去の観点を考えあわせると(D)有機金属化合物を(A成分) : (D成分) = 1 : 1~1 : 2000のモル比で使用することが特に好ましい。

【0025】本発明において、触媒を調合する方法については特に制限はなく、調整方法として、各成分に対して不活性な溶媒またはモノマーを溶媒として用いて混合する方法が挙げられる。また、上述した触媒成分を反応させる順番においても特に制限はなく、この処理を行う温度、処理時間も特に制限はない。本触媒の調製方法の

例としては、粘土鉱物を水溶液中で塩酸有機アンモニウム塩と反応させ、粘土鉱物中の無機カチオンを有機カチオンで置換して有機変性された粘土鉱物を調製し、よく乾燥させる。次に、不活性ガス雰囲気下において、まず脱水精製されたトルエンあるいはヘキサン等の有機溶剤を媒体として、先に調製した粘土鉱物と有機アルミニウム(トリイソブチルアルミニウムあるいはトリエチルアルミニウム等)を接触させる。さらに、別の容器内に必要量の有機遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物を脱水精製されたトルエンあるいはヘキサンを媒体として接触反応させる。これらの反応溶液を常温にて混合し、得られた懸濁液を用いる方法を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

【0026】本発明のオレフィン重合用触媒は、通常の重合方法、すなわちスラリー重合、気相重合、高圧重合、溶液重合、塊状重合等のいずれにも使用することができる。

【0027】本明細書において、重合は単独重合のみならず共重合をも包含した意味で用いられ、これらの重合により製造されるポリオレフィンは単独重合体のみならず共重合体をも包含している。

【0028】さらに本発明においては、上記記載の触媒系を用いて実質的なポリマー粒子の形成下に、ポリオレフィンを安定的に生産する方法を示すことができる。

【0029】本発明のオレフィン重合用触媒を用いて、通常の方法に従ってオレフィンを予備重合させてなるオレフィン重合用触媒の存在下にポリオレフィンを製造すると、得られるポリオレフィンは高い嵩密度を有し、反応器壁面への付着などが起こらず、特に気相重合やスラリー重合で安定な製造が実現される。

【0030】以上の(A)有機遷移金属化合物、(B)有機アルミニウム化合物および(C)粘土または粘土鉱物、必要に応じて(D)有機金属化合物は、固体状担体に担持させ、オレフィン重合用固体触媒として使用することができる。オレフィン重合用固体触媒の構成成分として用いられる固体状担体は、無機あるいは有機の化合物であり、無機化合物の具体的な例としては、無機酸化物と無機ハロゲン化物が挙げられる。さらに詳しくは、無機酸化物の例として、アルミニナ、シリカおよびマグネシア等の典型元素の酸化物、チタニアおよびジルコニア等の遷移金属酸化物、シリカーアルミニナ、シリカーマグネシア等の複合酸化物等が挙げられる。無機ハロゲン化物の例として、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム等が挙げられる。これらの化合物には通常不純物として、炭酸カリウム、硫酸バリウム等のアルカリ金属やアルカリ土金属の炭酸塩や硫酸塩等の塩類が含まれ、無機ハロゲン化物には水酸化物や酸化物が含まれる。上記の無機酸化物または無機ハロゲン化物は、これらの不純物を含んだ形でも使用できるが、予めこれらの不純物を除去または低減する操作を施して使用することが好ましい。ま

た有機担体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン、ポリスチレン、ポリメタクリル酸エチル、ポリエステル、ポリイミドなどの極性ポリマー、およびポリオレフィンと極性ポリマーの混合物が挙げられる。また、オレフィンと極性モノマーの共重合体であるエチレン-酢酸ビニル共重合体などのように有機担体が共重合組成を有してもよい。

【0031】本発明に用いられる固体状担体の形状に制限はないが、触媒が高い活性を示し、プロセス上取り扱いが容易な範囲を考えると、粒子径が0.1~1000μm、細孔径は1~1000nmの顆粒状または微粒子状であることが好ましい。

【0032】本発明のオレフィン重合用触媒は予備重合して用いることもでき、ここでいう予備重合に用いるオレフィン類は特に制限はないが、炭素数2~16のα-オレフィンまたは環状オレフィンが好ましく、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペニテン、1-ヘキセン、1-オクテン、スチレン等のα-オレフィン；ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペントジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等の共役および非共役ジエン；シクロブテン、シクロペニテン等の環状オレフィン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上の混合成分として用いてもよい。2種以上のオレフィンを用いて予備重合を行う場合には、逐次あるいは同時に反応系中に添加し、予備重合を行うことができる。

【0033】本発明のオレフィン重合用触媒を用いて予備重合を行う方法に関しては、オレフィン重合用触媒と上記オレフィンが重合しうる条件であれば特に限定はされないが、反応温度は-50~100°C、好ましくは-20~60°C、より好ましくは-10~40°Cの温度範囲で、反応圧力は常圧下または加圧下にて実施することができる。反応を気相中で実施する場合には流動条件下で、液相中で実施する場合には搅拌条件下で十分接触させることができ。

【0034】本発明において重合に用いられるオレフィンは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペニテン、1-ヘキセン、1-オクテン、スチレン等のα-オレフィン；ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペントジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等の共役および非共役ジエン；シクロブテン、シクロペニテン等の環状オレフィン等が挙げられ、エチレンとプロピレン、エチレンと1-ブテンのように2種の成分、あるいはエチレンとプロピレンとスチレン、エチレンと1-ヘキセンとスチレン、エチレンとプロピレンとエチリデンノルボルネンのように3種以上の成分を混合して重合することもできる。

【0035】本発明においては、(A) 有機遷移金属化合物を2種類以上用いて重合を行うことも可能である。特に、分子量分布や組成分布を広げる場合には、複数の(A) 有機遷移金属化合物を使用することができる。

【0036】本発明において、オレフィンの重合は気相でも液相でも実施することができ、特に、気相にて行う場合には粒子形状の整ったオレフィン重合体を効率よく、安定的に生産することができる。また、重合を液相で行う場合、用いる溶媒は一般に用いられる有機溶媒であればいずれでもよく、具体的にはベンゼン、トルエン、キシレン、プロパン、イソブタン、ペンタン、ヘプタン、シクロヘキサン、ガソリン等が挙げられ、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどのオレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0037】本発明による方法を用いてオレフィン重合体を製造する上で、重合温度、重合時間、重合圧力、モノマー濃度などの重合条件について特に制限はないが、重合温度は-100~300°C、生産性を考慮すると20~300°C、特にエチレン系共重合体を高圧法で製造する場合は120~300°Cが好ましく、溶液重合では-10~260°C、スラリー重合や気相重合の場合には60~120°Cの範囲で行なうことが好ましい。重合時間は各プロセスによって異なるが、10秒~20時間の範囲で通常行われ、重合圧力も各プロセスによって異なるが、常圧~3000kg/cm<sup>2</sup>Gの範囲で行なうことができる。また、重合時に水素などを用いて分子量の調節を行うことも可能である。重合はバッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法でも行なうことが可能であり、重合条件を変えて2段以上に分けて行なうことも可能である。また、ポリオレフィンは、重合終了後に従来既知の方法により重合溶媒から分離回収され、乾燥して得ることができる。

#### 【0038】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0039】反応は、すべて乾燥、精製した窒素あるいはアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行い、反応に用いた溶媒は、すべてPergamon社発行の「Purification of Laboratory Chemicals 2nd Edition」等に記載の公知の方法により、精製、乾燥または脱酸素を行った。

【0040】有機遷移金属化合物の同定は、NMR(日本電子社製 GPX-400型 NMR測定装置)を用いて行った。

【0041】MI、HLM<sub>I</sub>は、ASTM D-1238に従って測定し、MIは2.16kg荷重、HLM<sub>I</sub>は21.6kg荷重で行った。また、N値は、HLM<sub>I</sub>/MIの比を表す。

#### 【0042】実施例1

(変性粘土鉱物の調製) 脱イオン水20lに、合成ヘクトライト(日本シリカ工業社製、商品名ラボナイトRD)600gを加え、コロイド分散液を調製した。ここに1mol/1のジメチルアニリン塩酸塩(Me<sub>2</sub>PhNHC<sub>1</sub>)水溶液1.8lを加え、有機変性された粘土鉱物を析出させた。反応終了後、反応溶液をろ過し、さらにケーキをエタノールで洗浄した。次に、ケーキを6時間減圧乾燥した後、ジェット粉碎器で粉碎し、平均粒径8.8μmの変性粘土鉱物570gを得た。この変性粘土鉱物の底面積間隔は15.0オングストローム、また有機陽イオン導入量は0.68mmol/gであった。

【0043】(触媒の調製) 窒素雰囲気下、シュレンク管に(シクロペンタジエニル)(2,5-ジフェニルホスホリル)ジルコニウムジクロライドを(4.62mg, 10μmol)分取した。これを乾燥したトルエン(10ml)で希釈し、トリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液(TIBAL, 0.8mol/1トルエン溶液, 1.25ml, 1mmol, ジルコニウム原子当たり100当量)を加え、1時間攪拌した。

【0044】別のシュレンク管に、上記方法で得た変性粘土鉱物(50mg)を分取し、乾燥したトルエン(10ml)に懸濁させた。これにTIBAL(0.8mol/1トルエン溶液, 0.63ml, 0.5mmol)を加え、1時間攪拌した。

【0045】次に、変性粘土とTIBALの混合液に、先に調製したジルコニウム成分の溶液を1.1ml(ジルコニウム1μmol相当)加え、2時間攪拌することで触媒成分(1)を得た。

【0046】(重合評価) 窒素雰囲気下、2lのステンレス製オートクレーブに、乾燥ヘキサン1000mlを導入し、80°Cに昇温した。次に、オートクレーブにエチレンを導入し、エチレン分圧が0.6MPaとなるように設定した。ここに先に調製した触媒溶液(1)を全量圧入し、重合を開始した。重合温度を80°Cに保持し、60分間重合を行い、オートクレーブにエタノール100mlを圧入し、重合を停止した。この際、重合容器の器壁には壁ポリマーの生成は見られなかった。重合の結果、嵩密度(BD)が0.16g/ccの粉体状のポリエチレン(70g)を得た。このポリマーのMIは0.01g/10分であり、N値は149であった。以下に示す比較例1で得られたポリマーのN値が17と非常に低い数値であるのに比べ、本系では149と大きなN値を示していることから、加工性が非常に向上していることが判る。

#### 【0047】比較例1

(触媒の調製) 実施例1の錯体をビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド(3.92mg, 10μmol)に変更した以外、実施例1と同様に触媒の調製を行い、触媒成分(2)を得た。

例としては、粘土鉱物を水溶液中で塩酸有機アンモニウム塩と反応させ、粘土鉱物中の無機カチオンを有機カチオンで置換して有機変性された粘土鉱物を調製し、よく乾燥させる。次に、不活性ガス雰囲気下において、まず脱水精製されたトルエンあるいはヘキサン等の有機溶剤を媒体として、先に調製した粘土鉱物と有機アルミニウム(トリイソブチルアルミニウムあるいはトリエチルアルミニウム等)を接触させる。さらに、別の容器内に必要量の有機遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物を脱水精製されたトルエンあるいはヘキサンを媒体として接触反応させる。これらの反応溶液を常温にて混合し、得られた懸濁液を用いる方法を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

【0026】本発明のオレフィン重合用触媒は、通常の重合方法、すなわちスラリー重合、気相重合、高圧重合、溶液重合、塊状重合等のいずれにも使用することができる。

【0027】本明細書において、重合は単独重合のみならず共重合をも包含した意味で用いられ、これらの重合により製造されるポリオレフィンは単独重合体のみならず共重合体をも包含している。

【0028】さらに本発明においては、上記記載の触媒系を用いて実質的なポリマー粒子の形成下に、ポリオレフィンを安定的に生産する方法を示すことができる。

【0029】本発明のオレフィン重合用触媒を用いて、通常の方法に従ってオレフィンを予備重合させてなるオレフィン重合用触媒の存在下にポリオレフィンを製造すると、得られるポリオレフィンは高い嵩密度を有し、反応器壁面への付着などが起こらず、特に気相重合やスラリー重合で安定な製造が実現される。

【0030】以上の(A)有機遷移金属化合物、(B)有機アルミニウム化合物および(C)粘土または粘土鉱物、必要に応じて(D)有機金属化合物は、固体状担体に担持させ、オレフィン重合用固体触媒として使用することができる。オレフィン重合用固体触媒の構成成分として用いられる固体状担体は、無機あるいは有機の化合物であり、無機化合物の具体的な例としては、無機酸化物と無機ハロゲン化物が挙げられる。さらに詳しくは、無機酸化物の例として、アルミナ、シリカおよびマグネシア等の典型元素の酸化物、チタニアおよびジルコニア等の遷移金属酸化物、シリカーアルミナ、シリカーマグネシア等の複合酸化物等が挙げられる。無機ハロゲン化物の例として、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム等が挙げられる。これらの化合物には通常不純物として、炭酸カリウム、硫酸バリウム等のアルカリ金属やアルカリ土金属の炭酸塩や硫酸塩等の塩類が含まれ、無機ハロゲン化物には水酸化物や酸化物が含まれる。上記の無機酸化物または無機ハロゲン化物は、これらの不純物を含んだ形でも使用できるが、予めこれらの不純物を除去または低減する操作を施して使用することができる。

た有機担体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン、ポリスチレン、ポリメタクリル酸エチル、ポリエステル、ポリイミドなどの極性ポリマー、およびポリオレフィンと極性ポリマーの混合物が挙げられる。また、オレフィンと極性モノマーの共重合体であるエチレン-酢酸ビニル共重合体などのように有機担体が共重合組成を有してもよい。

【0031】本発明に用いられる固体状担体の形状に制限はないが、触媒が高い活性を示し、プロセス上取り扱いが容易な範囲を考えると、粒子径が0.1~1000μm、細孔径は1~1000nmの顆粒状または微粒子状であることが好ましい。

【0032】本発明のオレフィン重合用触媒は予備重合して用いることもでき、ここでいう予備重合に用いるオレフィン類は特に制限はないが、炭素数2~16のα-オレフィンまたは環状オレフィンが好ましく、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、スチレン等のα-オレフィン；ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペントジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等の共役および非共役ジエン；シクロブテン、シクロペンテン等の環状オレフィン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上の混合成分として用いてもよい。2種以上のオレフィンを用いて予備重合を行う場合には、逐次あるいは同時に反応系中に添加し、予備重合を行うことができる。

【0033】本発明のオレフィン重合用触媒を用いて予備重合を行う方法に関しては、オレフィン重合用触媒と上記オレフィンが重合しうる条件であれば特に限定はされないが、反応温度は-50~100°C、好ましくは-20~60°C、より好ましくは-10~40°Cの温度範囲で、反応圧力は常圧下または加圧下にて実施することができる。反応を気相中で実施する場合には流動条件下で、液相中で実施する場合には攪拌条件下で十分接触させることができ。

【0034】本発明において重合に用いられるオレフィンは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、スチレン等のα-オレフィン；ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペントジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等の共役および非共役ジエン；シクロブテン、シクロペンテン等の環状オレフィン等が挙げられ、エチレンとプロピレン、エチレンと1-ブテンのように2種の成分、あるいはエチレンとプロピレンとスチレン、エチレンと1-ヘキセンとスチレン、エチレンとプロピレンとエチリデンノルボルネンのように3種以上の成分を混合して重合することもできる。

【0035】本発明においては、(A) 有機遷移金属化合物を2種類以上用いて重合を行うことも可能である。特に、分子量分布や組成分布を広げる場合には、複数の(A) 有機遷移金属化合物を使用することができる。

【0036】本発明において、オレフィンの重合は気相でも液相でも実施することができ、特に、気相にて行う場合には粒子形状の整ったオレフィン重合体を効率よく、安定的に生産することができる。また、重合を液相で行う場合、用いる溶媒は一般に用いられる有機溶媒であればいずれでもよく、具体的にはベンゼン、トルエン、キシレン、プロパン、イソブタン、ベンタン、ヘプタン、シクロヘキサン、ガソリン等が挙げられ、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどのオレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0037】本発明による方法を用いてオレフィン重合体を製造する上で、重合温度、重合時間、重合圧力、モノマー濃度などの重合条件について特に制限はないが、重合温度は-100~300°C、生産性を考慮すると20~300°C、特にエチレン系共重合体を高圧法で製造する場合は120~300°Cが好ましく、溶液重合では-10~260°C、スラリー重合や気相重合の場合には60~120°Cの範囲で行うことが好ましい。重合時間は各プロセスによって異なるが、10秒~20時間の範囲で通常行われ、重合圧力も各プロセスによって異なるが、常圧~3000kg/cm<sup>2</sup>Gの範囲で行うことができる。また、重合時に水素などを用いて分子量の調節を行うことも可能である。重合はバッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法でも行うことが可能であり、重合条件を変えて2段以上に分けて行うことも可能である。また、ポリオレフィンは、重合終了後に従来既知の方法により重合溶媒から分離回収され、乾燥して得ることができる。

#### 【0038】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0039】反応は、すべて乾燥、精製した窒素あるいはアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行い、反応に用いた溶媒は、すべてPergamon社発行の「Purification of Laboratory Chemicals 2nd Edition」等に記載の公知の方法により、精製、乾燥または脱酸素を行った。

【0040】有機遷移金属化合物の同定は、NMR(日本電子社製 GPX-400型 NMR測定装置)を用いて行った。

【0041】MI、HLM<sub>I</sub>は、ASTM D-1238に従って測定し、MIは2.16kg荷重、HLM<sub>I</sub>は21.6kg荷重で行った。また、N値は、HLM<sub>I</sub>/MIの比を表す。

#### 【0042】実施例1

(変性粘土鉱物の調製) 脱イオン水20Lに、合成ヘクトライド(日本シリカ工業社製、商品名ラボナイトRD) 600gを加え、コロイド分散液を調製した。ここに1mol/1のジメチルアニリン塩酸塩(Me<sub>2</sub>PhNHC<sub>1</sub>)水溶液1.8Lを加え、有機変性された粘土鉱物を析出させた。反応終了後、反応溶液をろ過し、さらにケーキをエタノールで洗浄した。次に、ケーキを6時間減圧乾燥した後、ジェット粉碎器で粉碎し、平均粒径8.8μmの変性粘土鉱物570gを得た。この変性粘土鉱物の底面積間隔は15.0オングストローム、また有機陽イオン導入量は0.68mmol/gであった。

【0043】(触媒の調製) 窒素雰囲気下、シュレンク管に(シクロペンタジエニル)(2,5-ジフェニルホスホリル)ジルコニウムジクロライドを(4.62mg, 10μmol)分取した。これを乾燥したトルエン(10mL)で希釈し、トリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液(TIBAL, 0.8mol/1トルエン溶液, 1.25mL, 1mmol), ジルコニウム原子当たり100当量)を加え、1時間攪拌した。

【0044】別のシュレンク管に、上記方法で得た変性粘土鉱物(50mg)を分取し、乾燥したトルエン(10mL)に懸濁させた。これにTIBAL(0.8mol/1トルエン溶液, 0.63mL, 0.5mmol)を加え、1時間攪拌した。

【0045】次に、変性粘土とTIBALの混合液に、先に調製したジルコニウム成分の溶液を1.1mL(ジルコニウム1μmol相当)加え、2時間攪拌することで触媒成分(1)を得た。

【0046】(重合評価) 窒素雰囲気下、2Lのステンレス製オートクレーブに、乾燥ヘキサン1000mLを導入し、80°Cに昇温した。次に、オートクレーブにエチレンを導入し、エチレン分圧が0.6MPaとなるように設定した。ここに先に調製した触媒溶液(1)を全量圧入し、重合を開始した。重合温度を80°Cに保持し、60分間重合を行い、オートクレーブにエタノール100mLを圧入し、重合を停止した。この際、重合容器の器壁には壁ポリマーの生成は見られなかった。重合の結果、嵩密度(BD)が0.16g/ccの粉体状のポリエチレン(70g)を得た。このポリマーのMIは0.01g/10分であり、N値は149であった。以下に示す比較例1で得られたポリマーのN値が17と非常に低い数値であるのに比べ、本系では149と大きなN値を示していることから、加工性が非常に向上していることが判る。

#### 【0047】比較例1

(触媒の調製) 実施例1の錯体をビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド(3.92mg, 10μmol)に変更した以外、実施例1と同様に触媒の調製を行い、触媒成分(2)を得た。

【0048】(重合評価) 窒素雰囲気下、21のステンレス製オートクレーブに、乾燥ヘキサン1000mlを導入し、80°Cに昇温した。次に、オートクレーブにエチレンを導入し、エチレン分圧が0.6 MPaとなるよう設定した。ここに先に調製した触媒溶液(2)を全量圧入し、重合を開始した。重合温度を80°Cに保持し、60分間重合を行い、オートクレーブにエタノール100mlを圧入し、重合を停止した。その結果、嵩密度(BD)が0.16 g/ccのポリエチレン(58 g)を得た。このポリマーのMIは0.12 g/10分であり、N値は17であった。

#### 【0049】比較例2

(触媒の調製) 窒素雰囲気下、シュレンク管に(シクロペニタジエニル)(2,5-ジフェニルホスホリル)ジルコニウムジクロライドを(4.62 mg, 10 μmol)で1)分取した。これを乾燥したトルエン(10 ml)で希釈した。別の容器に、メチルアルミニノオキサン(東ソーアクソ製, MMAO-type 4, 3.7 mol/1トルエン溶液, 2.7 ml, 10 mmol)を分取し、そこへ上記のジルコニウム成分を1.3 ml(ジルコニウム1 μmol相当)を加え、2時間攪拌することで触媒の調製を行い、触媒成分(3)を得た。

【0050】(エチレンの重合) 窒素雰囲気下、21のステンレス製オートクレーブに、乾燥トルエン1000 mlを導入し、80°Cに昇温した。次に、オートクレーブにエチレンを導入し、エチレン分圧が0.6 MPaとなるよう設定した。ここに先に調製した触媒溶液(3)を全量圧入し、重合を開始した。重合温度を80°Cに保持し、60分間重合を行い、オートクレーブにエ

タノール100mlを圧入し、重合を停止した。その結果、ゼラチン状で乾燥させると塊状となるポリエチレン(26 g)を得た。このポリマーのMIは0.03 g/10分であり、N値は19であった。ここで得られたポリマーのN値は比較例1の17とほぼ同等の数値であり、実施例1と比較して加工性に劣ることが判る。

#### 【0051】比較例3

(触媒の調製) 比較例2の錯体をビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド(3.92 mg, 10 μmol)に変更した以外、比較例2と同様に触媒の調製を行い、触媒成分(4)を得た。

【0052】(重合評価) 窒素雰囲気下、21のステンレス製オートクレーブに、乾燥トルエン1000 mlを導入し、80°Cに昇温した。次に、オートクレーブにエチレンを導入し、エチレン分圧が0.6 MPaとなるよう設定した。ここに先に調製した触媒溶液(4)を全量圧入し、重合を開始した。重合温度を80°Cに保持し、60分間重合を行い、オートクレーブにエタノール100mlを圧入し、重合を停止した。その結果、ゼラチン状で乾燥させると塊状となるポリエチレン(62 g)を得た。このポリマーのMIは0.11 g/10分であり、N値は18であった。

#### 【0053】

【発明の効果】本発明のオレフィン重合用触媒を用いることにより、高分子量で、組成分布の狭いエチレン重合体/エチレン系共重合体を経済的に製造することができ、ここで得られるポリマーは粒子形状に優れ、加工特性が良好なものを得ることができる。

#### フロントページの続き

Fターム(参考) 4J028 AA01A AB01A AC01A AC08A  
 AC10A AC18A AC20A AC26A  
 AC28A AC37A AC39A AC41A  
 AC42A AC44A BA00A BA01B  
 BB00A BB01B BC15B BC16B  
 BC17B CA30C EB02 EB04  
 EB05 EB09 EB10 EB13 EB15  
 EB16 EB17 EB18 EB21 EB26  
 EC01 EC02 FA02 FA04 FA07  
 GA05  
 4J100 AA02P AA03Q AA04Q AA16Q  
 AA17Q AA19Q AB02Q AR03Q  
 AR22Q AS02Q AS11Q AU21Q  
 CA01 CA04 FA10